



日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 7月27日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第226538号

願人

Applicant (s):

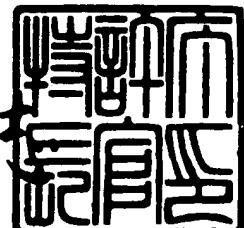
住友特殊金属株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1999年 3月12日

特許庁長官
Commissioner
Patent Office

伴佐山建



【書類名】 特許願
 【整理番号】 P6436SS
 【提出日】 平成10年 7月27日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 H01F 1/00
 C22C 38/00
 【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石
 【請求項の数】 6
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
 金属株式会社 山崎製作所内
 【氏名】 横田 順発明者
 【特許出願人】
 【識別番号】 000183417
 【住所又は居所】 大阪市中央区北浜4丁目7番19号
 【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100080816
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 朝道
 【電話番号】 045-476-1131
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 030362
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9105343

* * *

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号住友特殊金
屬株式会社山崎製作所内

【発明者】

【氏名】 山下治

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物 ($R:Y$ を含む希土類元素、
 TM:遷移金属) から主としてなる磁性相と、 $R-TM-O$ 化合物を含む粒界相と
 が存在し、

前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構
 造であって、該磁性相と該粒界相が整合していることを特徴とする $R-TM-B$
 系永久磁石。

【請求項2】 前記粒界相の前記界面近傍に、結晶構造が面心立方構造である前記 $R-TM-$
 O 化合物が析出していることを特徴とする請求項1記載の $R-TM-B$ 系永久磁
 石。

【請求項3】 前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、 R 中の Nd と Pr の合計が 50at% 以上、 T
 M は Fe または Co で TM 中の Fe が 50at% 以上であり、
 前記 $R-TM-O$ 化合物において、 R と TM の合計に対する R の比率が 90at%
 以上であり、 O の比率は 1at% 以上、 70at% 以下であることを特徴とする請求項1
 又は 2 記載の $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項4】 前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、

【化1】

(001) 磁性相 // (110) 粒界相 かつ [110] 磁性相 // [001] 粒界相 ... (A)
 (001) 磁性相 // (221) 粒界相 かつ [110] 磁性相 // [111] 粒界相 ... (B)
 (001) 磁性相 // (111) 粒界相 かつ [100] 磁性相 // [110] 粒界相 ... (C)

の少なくとも一組で表され、かつ該方位関係のずれの角度が 5° 以内であること
 を特徴とする請求項1～3 のいずれか一記載の $R-TM-B$ 系永久磁石。

【請求項5】

結晶構造が正方晶である磁性相と、前記磁性相との界面近傍に、酸素を含み結晶構造が面心立方構造である化合物が存在する粒界相と、を含み、前記磁性相と前記粒界相が前記界面をはさんで整合していることを特徴とする
R-TM-B系永久磁石。

【請求項 6】

【請求項6】
 R (R: Yを含む希土類元素)、TM (TM: 遷移金属)、B 及び O を含む合金から、
 R₂TM₁₄B 正方晶を析出させ、さらに該 R₂TM₁₄B 正方晶相の周囲に R-T
 M-O 面心立方晶相を析出させることにより、該 R₂TM₁₄B 正方晶相と該 R-T
 TM-O 面心立方晶相を整合させ、

TM-O面心立方晶相を整合させ、
少なくとも整合した界面近傍の前記 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を
高めることを特徴とするR-TM-B系永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

【発明の属する技術分野】
本発明は、R-TM-B系永久磁石(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)に関し、詳細にはR-TM-B系永久磁石原料、R-TM-B系永久磁石中間体及び最終製品であるR-TM-B系永久磁石に関する。

[0002]

【従来の技術】

【従来の技術】
R-TM-B系永久磁石は優れた磁気特性を持ち、様々な用途に使用されている。R-TM-B系永久磁石には種々の製造方法があるが、代表的な製造方法としては焼結法と超急速冷却法がある。焼結法は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されているように、特定組成を持つインゴットを平均粒径数 μ mの単結晶微粉末に粉碎し、これを磁界中で配向しながら任意の形状に成形した後、焼結してバルク状の磁石を得る方法である。超急速冷却法は、例えば特開昭60-9852号公報に開示されているように、特定組成を持つ合金を、ロール急速冷却法などの方法で超急速冷却してアモルファス状態にし、ついで熱処理を行うことで微細な結晶粒を析出させる方法である。超急速冷却法で得られた磁石合金は通常粉末状であり、一般的にこれを樹脂と混合して成形することによりボンド磁石の形態で使用する。さらに、急速

薄板を粉碎して焼結する方法も用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このような従来技術では、試料作成及び評価を繰り返し行うことにより、磁石の製造工程の各種の条件を最適化し、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。しかし、このような経験的な方法では、磁気特性の飛躍的な向上を達成することが困難である。また、永久磁石の組成が異なる場合、それぞれ試料作成及び評価を繰り返し行う必要がある。

【0004】

本発明は、高い磁気性能を有するR-TM-B系永久磁石を設計するための指針を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

従来、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相（強磁性相）、粒界相の界面の構造が未知であった。このため、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。このような経験的な手法は、試料作成及び評価のための時間及び費用がかかる上に、磁石特性の向上には限界がある。

【0006】

そこで、本発明者らは、経験的な手法に依拠せず、理想的な界面の構造はどうあるべきかという根本的な問題を探求した結果、核生成型の保磁力発生機構を示す種々の磁石材料において、核生成の容易さが磁性相の最外殻近傍における結晶磁気異方性の大きさに依存しており、最外殻近傍の異方性定数K₁の値を少なくとも内部と同等、もしくはそれ以上に制御することにより核生成が抑制され、磁石の保磁力を高めることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

本発明は、第1の観点において、結晶構造が正方晶であるR₂T₁₄B金属間化合物（R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属）から主としてなる磁性相と、R

-TM-O合金を含む粒界相と、が存在し、前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であって、該磁性相と該粒界相が整合している。

【0008】

第2の視点において、前記粒界相の前記界面近傍にR-TM-O化合物が析出している。第3の視点において、前記 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物において、R中のNdとPrの合計が50at%以上、TMはFeまたはCoでTM中のFeが50at%以上であり、前記R-TM-O化合物において、RとTMの合計に対するRの比率が90at%以上であり、Oの比率は1at%以上、70at%以下である。第4の視点において、前記磁性相と前記粒界相の界面近傍における結晶学的方位関係が、

【0009】

【化2】

- (001)磁性相//(110)粒界相かつ[110]磁性相//[001]粒界相 … (A)
- (001)磁性相//(221)粒界相かつ[110]磁性相//[111]粒界相 … (B)
- (001)磁性相//(111)粒界相かつ[100]磁性相//[110]粒界相 … (C)

【0010】

の少なくとも一組で表され、かつ該方位関係のずれの角度が5°以内である。第5の視点において、結晶構造が正方晶である磁性相と、前記磁性相との界面近傍に、酸素を含み結晶構造が面心立方構造である化合物が存在する粒界相と、を含み、前記磁性相と前記粒界相が前記界面をはさんで整合している。

【0011】

本発明は、第6の視点において、R(R:Yを含む希土類元素)、TM(TM:遷移金属)、B及びOを含む合金から、 $R_2TM_{14}B$ 正方晶を析出させ、さらに該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の周囲にR-TM-O面心立方晶相を析出させることにより、該 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相と該R-TM-O面心立方晶相を整合させ、少なくとも整合した界面近傍の前記 $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の結晶磁気異方性を高める。好ましくは、強磁性を発揮する $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属)源と、R-TM-O化合物源を原料として用いる。

【0012】

ここで、 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物（好ましくは単結晶体）から主として構成される主相（強磁性相）と、R-TM-O化合物を含む粒界相と、から主として構成されるR-TM-B系永久磁石を例として、本発明の原理を説明する。なおR-TM-B系永久磁石中にはB-rich相($R_{1+\alpha}TM_4B_4$)、R-TM準安定相などが存在することが知られているが、これらの相が該永久磁石の磁気特性に及ぼす影響は該主相、該粒界相の二相と比べて副次的である。

【0013】

粒界相の存在は実用的な保磁力の発現に必要であり、一般に磁石の組成中に粒界相の形成に必要なR成分が不足してくると保磁力は低下する。これは、R成分の不足によって $R_2TM_{14}B$ 相とR-TM相の二相が平衡状態で共存できなくなることによってR-TM相の粒界に析出し、それにより、かわりに R_2TM_{17} 相などの強磁性相が $R_2TM_{14}B$ 相の粒界に析出し、それが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと考えられている。

【0014】

また、焼結法で作製したR-TM-B系永久磁石に実用上十分な保磁力を与えるためには強磁性相である主相と粒界相とが格子欠陥のないスムーズな界面で接する必要があることが、透過電子顕微鏡による該界面のミクロな観察していることが必要であることが、この理由は、界面に格子欠陥などがあると、それが逆磁区発生の起点となり、容易に磁化反転して保磁力が低下するためと説明されている。

【0015】

本発明者らは、上記の従来技術においては、R-TM-B系永久磁石の持つ優れた磁気特性を発現させる上で、該永久磁石を構成する粒界相の好ましい形態に粒界相が存在する組成領域や、主相と粒界相との界面の欠陥の有無についての知見は得られていたものの、R-TM粒界相の結晶構造と、その主相との好ましい方位関係については知られていなかった。このため、特定の組成を持つR-TM-B系永久磁石のミクロな構造を制御して優れた磁気特性を発現させることは不可能であった。その代わりに、従来技術においては、磁石の製造工程の各種の条件

件を最適化することにより、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。

【0016】

すなわち、従来は、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相、粒界相の界面の構造が未知であったため、界面の構造を変化させるとと思われるさまざまの処理(例えば熱処理など)を磁石に施して、界面の状態はブラックボックスのまま磁石特性を制御している。このような手法は、個々の組成の磁石の製造条件を最適化する上では支障がなかったが、理想的な界面の構造はどうあるべきかという材料開発上の指針がないままでは、磁石特性をさらに向上させるのは極めて困難である。

【0017】

本発明者らは、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、種々のR-TM-B系永久磁石の粒界相のミクロな解析を行った結果、すべてのR-TM-B系永久磁石の粒界には必ずR-TM-O化合物(RとTMの合計に対するRの比率が90at%以上)を含む粒界相が存在し、主相との界面近傍における粒界相の結晶構造が面心立方構造をとるときに優れた磁気特性が得られることを知見した。

【0018】

また、本発明者らは、上記の面心立方構造をもつR-TM-O粒界相が存在するR-TM-B系永久磁石の粒界相と主相(R_2TM_{14} B相)との界面の構造について、高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)や走査トンネル顕微鏡などで詳細に観察して、主相と粒界相とが界面近傍において特定の結晶学的方位関係を持つようにミクロ組織が制御され、整合しているときに磁気特性が最も高くなることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果、本発明を完成させたものである。

【0019】

図1、図2 (A) 及び (B) を参照して、主相(強磁性相)と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2 (A) 及び (B) において、横軸の「最外殻」とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、「第2層」、「第3層」などはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。

位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数K₁（結晶磁気異方性の強さを示す）の大きさを示し、K₁の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸（c軸）の方向で安定化する。また、図1中、実施例（本発明）は図2（A）に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件でのK₁の計算値を示し、比較例は図2（B）に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合のK₁の計算値を示している。

【0020】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数K₁の大きさが大きく変化し、最外殻におけるK₁の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によってK₁の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相においてK₁が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻におけるK₁がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施の形態について、焼結法（粉末冶金法）を例にとって説明する。他の公知のR-TM-B系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造を発現する具体的な方法については焼結法と同様である。

【0022】

出発原料となるR-TM-B基合金において、R中のNdとPrの合計を50at%以上とすることにより、得られる磁石の保磁力と残留磁化が向上するので好ましい。また、保磁力を向上させるためにNdの一部をDyやTbで置換することも好ましい。TMは、特にFe又はCoが好ましい。TM中のFeが50at%以上で保磁力と残留磁化が向上するので好ましい。この他、さまざまな目的で上記以外の添加元素を添加することも可能である。

【0023】

本発明に基づく永久磁石の平均の組成はR₂TM₁₄B相とR-TM-O相（Rと

TMの合計に対するRの比率が90at%以上)の少なくとも二相が共存できる組成範囲が好ましい。これには、組成範囲をR:8~30at%、B:2~40at%、残部主としてTMとすればよい。好ましくは、組成範囲をR:8~30at%、B:2~40at%、Fe:40~90at%、Co:50at%以下とする。さらに、好ましくは組成範囲をR:11~50at%、B:5~40at%、残部主としてTMとすればよい。より好ましくは、組成範囲をR:12~16at%、B:6.5~9at%、残部主としてTMとすればよい。一層好ましくは、組成範囲をR:12~14at%、B:7~8at%、残部主としてTMとすればよい。また、用いる原料は必ずしも单一の所要組成からなる必要はなく、異なる組成の合金を粉碎した後、混合し所要組成に調整して用いることもできる。

【0024】

なお、本明細書において、数値範囲に関する記載は、その上下限値のみならず、その数値範囲に含まれる任意の中間値を含むものとする。

【0025】

酸素は、原料中、例えば原料として用いられるFe合金、R合金に添加してもよく、例えば、粉碎工程などの製造プロセス中に添加してもよい。なお、工業的には、原料中に不可避的に含まれている酸素をR-TM-O化合物の酸素源として利用することも可能であり、或いは製造プロセス中に酸素を取り込ませ（例えば、原料合金や中間生成物合金に取り込ませる）、取り込ませた酸素をR-TM-O化合物の酸素源として用いてもよい。

【0026】

また、主相において、Bの一部ないし大部分をC、Si、Pなどのいわゆる半金属元素で置換してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ ；但し好ましくはxは少なくとも0.8まで可である。

【0027】

R-TM-B基合金を粉末にする方法には、铸造粉碎法、急冷薄板粉碎法、超急冷法、直接還元拡散法、水素含有崩壊法、アトマイズ法などの公知の方法を適宜選択することができる。合金粉末の平均粒径を1μm以上とすることにより、粉末が大気中の酸素などと反応しにくく酸化しにくくなり、焼結後の磁気特性が向上する。また、平均粒径を10μm以下とすることにより、焼結密度が高くなり

好ましい。より好ましい平均粒径の範囲は1~6μmである。

【0028】

得られた合金粉末を金型中に給粉し、磁界中で配向しながら圧縮成形する。この際に、例えば特開平8-20801号公報に開示されているように、合金粉末の流動性を高めて給粉を容易にする目的で合金粉末にバインダーを添加してスプレー造粒を行うことも好ましい。あるいは、特開平6-77028号公報に開示されているように、合金粉末にバインダーを加えて金属射出成形法によって複雑形状品の成形を行うことも可能である。これらバインダーを用いた場合は、焼結前に成形体に含まれるバインダーを熱分解によって除去することが好ましい。

【0029】

得られた成形体は真空中、または窒素を除く不活性ガス中で焼結する。焼結条件はR-TM-B基合金粉末の組成や粒径に応じて適宜選定されるが、例えば1000~1180°Cで1~4時間が好ましい。焼結後の冷却速度は粒界相の結晶構造を制御する上で重要である。すなわち、焼結温度では粒界相は液相になっており、焼結温度からの冷却速度があまり早すぎると粒界相は格子欠陥を多く含んだり、非晶質になったりして好ましくない。

【0030】

粒界相が面心立方構造をとるために、焼結温度からの冷却速度は10~200°C/minの範囲内であることが好ましい。このように冷却に十分時間をかけることにより、液状の粒界相が過冷却にならずに、冷却時に規則正しい結晶構造をとることが可能になる。粒界相が非晶質ではなく面心立方構造をとることにより、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力が実現する。より好ましい焼結後の冷却速度の範囲は20~100°C/minである。

【0031】

また、粒界相が面心立方構造をとるために、粒界相に酸素が化合物の成分として含有されていることが好ましい。例えば、前記の組成範囲のR-TM-B基合金を粉碎、成形、焼結する工程中に、磁石中に酸素が導入でき、この酸素は主として粒界相中に固溶し、R-TM-O化合物の成分となり、粒界相の面心立方

構造を安定化する。このようにして形成された粒界相のR-TM-O化合物中のRとTMの合計に対するRの比率は90at%以上が好ましい。

【0032】

また、粒界相のR-TM-O化合物中のOの比率は、1at%以上で面心立方構造の安定化の効果が大きく、保持力の向上に理想的な界面の形成ができ保磁力が向上して好ましく、また、70at%以下で粒界相による $R_2TM_{14}B$ 正方晶相の界面近傍における結晶磁気異方性を高める効果が大きく、保磁力が向上するので好ましい。したがって、粒界相のR-TM-O化合物中のOの比率は1at%以上、70at%以下が好ましい。すなわち、粒界相、特に、下記に説明するように、前記界面近傍にOの組成比に幅をもった不定比のR-TM-O化合物（好ましくは、Oは1at%以上、70at%以下）が存在することが好ましい。さらに、好ましくは、組成範囲をO:2~50at%とすればよい。より、好ましくは、組成範囲をO:4~15at%、又はO:5~15at%とすればよい。

【0033】

界面の整合性の効果を得るには、主相と粒界相の界面近傍のたかだか数原子層の範囲で粒界相の結晶構造が面心立方構造になっていればよい。また、主相は一般に粒界相よりも早く形成されており、主相を構成する結晶粒は単結晶になっているため、主相と粒界相が整合していることにより、結晶粒内部から外殻に至るまで結晶粒内の結晶磁気異方性が高くなり、高保磁力が得られる。

【0034】

それぞれの主相の結晶粒はその一部又は全部が粒界相に囲まれていることが好ましく、主相の結晶粒径は10nm~500μmの範囲にあることが好ましい。より好ましい結晶粒径の範囲は、例えば焼結法の場合は10~30μm、超急冷法の場合は20~100nmなどと、それぞれの製法によって異なる。また、主相中に粒界相を伴わない粒界や双晶粒界、あるいは析出物などが存在すると磁石の保磁力が低下するため、主相は単結晶であることが好ましい。

【0035】

上記の主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を特定すればよい。ここで、記号[h

hkl はミラー指數が h 、 k 、 l で表される結晶面に垂直な法線の方向を表す。また、記号 $[hkl]$ の添字「主相」又は「粒界相」とは、それぞれの方向が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号 $[001]$ 主相は主相である R_2TM_{14} B 相の c 軸の方向を表している。一組の方向の間に記された記号「//」は、これらの方向が互いに平行であることを示す。

【0036】

次に、記号 (hkl) はミラー指數が h 、 k 、 l で表される結晶面を表し、添字で記された「主相」、「粒界相」と、記号「//」の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方向と結晶面の表記においては、用いられるミラー指數は一般化された指數ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

【0037】

例えば、下記に示すミラー指數は粒界相の固定された x 、 y 、 z 座標に基づいた指數であり、いいかえれば (221) 面と (212) 面は厳密に区別される。このような表記方法によって、主相と粒界相の空間的な方位関係は厳密に規定される。

【0038】

【化3】

記号“(221)粒界相”と記号“[111]粒界相”

【0039】

界面における特定の結晶方位関係が磁石の磁気特性を向上させる理由は以下の通りである。すなわち、主相の界面近傍では、主相の結晶磁気異方性を決めている R 原子の周囲の結晶場が、隣接する粒界相の原子配列の影響を受けて変化する。 $R-TM-O$ 粒界相の結晶方位が主相に対して、下記の (A)～(C) の関係を有する場合、 $R-TM-O$ 粒界相の R 原子と、主相中の R 原子とが上記の結晶場の異方性を強める位置関係にあるため、主相の界面近傍での結晶磁気異方性が高まる。その結果、粒界近傍での逆磁区発生が困難となり、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上すると考えられる。

【0040】

【化4】

(001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (A)
 (001)主相//(221)粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 … (B)
 (001)主相//(111)粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 … (C)

【0041】

上記の説明において、主相中のR原子の結晶場に影響を与える粒界相の原子は、主相に隣接する界面の近傍の原子に限られる。したがって、本発明において、粒界相の結晶構造（上記の主相）と粒界相の方位関係は両相の界面の近傍のたかだか数原子層の範囲で成立していればよい。

【0042】

このような結晶方位関係を実現する方法として、例えば、焼結後の冷却速度制御がある。例えば、R-TM-O粒界相が液相状態である800°C以上から、原子の拡散が極めて遅くなる300°C以下の温度範囲を、10~200°C/minの冷却速度で冷却することにより、主相と整合性のある特定の結晶方位関係を持ったR-TM-O粒界相を主相との界面近傍に析出させることができる。より好ましい冷却速度は20~100°C/minである。

【0043】

この際に、主相と粒界相の成分元素、あるいは組成の違いによって両相の格子定数の比率が異なるために、結晶方位が若干ずれることもある。しかし、このずれの角度はたかだか5°以内であるため、たとえずれたとしても主相中のR原子の結晶場に与える影響は少なく、所期の効果を発現することができる。

【0044】

高温からの冷却速度の制御の他に、焼結法や超急冷法などで一旦得られた磁石を、粒界相中の原子の拡散が容易な融点以下の300~800°Cの温度域で熱処理を行うことも、界面構造の制御に有効である。この場合も、界面のエネルギーが駆動力となり、主相との界面近傍で粒界相の結晶構造の並び替えが起こり、整合性のある界面が実現する。熱処理後の好ましい冷却速度は10~200°C/minである。

【0045】

以上、主として焼結法を例にとって実施の形態を説明してきたが、他のR-T

M-B系永久磁石の製造方法においても、好ましい界面の構造の発現方法に関しては焼結法と全く同様である。

【0046】

上記の方法で得られた優れた磁気特性をもつ永久磁石材料は、焼結体などのバルク磁石の場合には、研削加工等により所定の寸法精度を与えた後、必要な表面処理を施し、着磁をして用いることができる。この際に、加工歪みの影響を緩和するために、加工後に熱処理を行うことも好ましい実施形態である。ボンド磁石の場合は、得られた磁粉を樹脂と混合し、成形を行った後、必要であれば表面処理を施し、着磁をして用いることができる。

【0047】

【異方性定数】

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 K_1 の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

【0048】

【結晶磁気異方性の分布】

また、非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物の少なくとも1種の結晶粒からなる永久磁石において、該結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性が、結晶粒外部の影響が無視できる結晶粒内部（中心部）と同等であるか、もしくは向上し、内部に比べて大きく減少することのないことが好ましい。実用的な保磁力を得るために、結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性は、結晶粒外部の影響が無視できる内部の結晶磁気異方性の半分以上であることが好ましい。

【0049】

【囲まれた主相、離隔構造】

非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物からなる主相と、金属、合金、または金属間化合物か

らなり、かつ主相の周囲を取り囲む形で存在する粒界相の少なくとも2相で構成されることが好ましい。粒界相は、主相を構成する強磁性相（強磁性粒子）の一部ないし全部を囲むことにより保磁力向上が見られる。強磁性相（強磁性粒子）が粒界相によって半分以上囲まれていることが好ましい。また、主相を構成する一つの強磁性粒子と、他の強磁性粒子が互いに離隔されていることが好ましい。また、実質的に非磁性の粒界相によって、一つの強磁性粒子と、他の強磁性粒子とが部分的ないし全体的に互いに離隔されていることが好ましい。

【0050】

[主相と粒界相の好ましい組み合わせ]

本発明において、主相として好ましい金属、合金または金属間化合物は、永久磁石の主相として優れた性質を有するものがよく、具体的には、飽和磁化が高く、キュリー温度が室温以上で十分に高いものがよい。

【0051】

本発明において、粒界相として好ましい金属、合金、または金属間化合物は、室温よりも高く、かつ、主相の融点、または分解速度よりも低い融点、または分解温度を有し、熱処理によって主相の周りに拡散させることが容易なものがよい。また、粒界相を構成する原子は主相の最外殻原子に対して陽イオンとしてふるまい、主相の結晶磁気異方性を高めるものが好ましい。特に、少なくとも強磁性粒子に隣接する粒界相部分に陽イオン源を含む結晶を析出し、強磁性相に隣接する粒界相の結晶構造において、強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンを位置させることが好ましい。R-TM-O化合物中のRの他、上記の条件を満たす金属を例示すれば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、すべての遷移金属元素（Zn、Cdを含む）、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pbの一種以上などである。また、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上である。また、これらの金属同士の合金、または金属間化合物も粒界相となり得るが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

【0052】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えばSmCo₅主相とY粒界相のように、

両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相とZn相の反応で金属間化合物相 (Γ -FeZn) が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

【0053】

[微量添加元素の範囲]

本発明において、主相と粒界相との整合性を高めるためないし磁気特性を高めるために、主として金属元素又は半金属元素を微量に添加することは好ましい実施形態である。上記の微量添加元素は、粒界相に濃縮偏在して界面の濡れ性を高めたり、あるいは界面の不整合な位置に拡散して粒界相の格子定数を調整して界面エネルギーを下げ、界面の整合性を高める効果があり、その結果として磁石の保磁力が向上する。

【0054】

上記の働きをする微量添加元素としては、粒界相中に固溶しうる元素が好ましく、例えば、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、これら以外の上述の金属元素などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。上記の目的で添加する元素の添加量は、磁石全体に対する割合で1.0wt%以下で良好な磁石の残留磁束密度が得られ、0.05wt%以上で所定の効果が得られるので、添加量の範囲は0.05~1.0wt%が好ましい。より好ましい範囲は0.1~0.5wt%である。微量添加元素の添加方法は、母合金に初めから含有させる、粉末冶金的手法で後から添加するなど、磁石の製造方法に応じて適宜選択できる。また、上記微量元素などが主相（強磁性相）に侵入し又は主相を構成する元素を置換してもよい。

【0055】

[磁性相と粒界相の結晶構造]

粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。例えば、正方晶 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 金属間化合物 (R:Yを含む希土類元素、TM:Feまたは

Co) からなる主相と、特にR-TM-O化合物からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。特に、この界面近傍の粒界相にR-TM-O化合物が析出していることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が上記(A)～(C)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

【0056】

また、正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物 (R:Yを含む希土類元素、TM:FeまたはCo) からなる主相と、 R_3TM 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、方向ベクトルと面指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記(D)～(G)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。

【0057】

【化5】

- (001)主相//(001)粒界相かつ[110]主相//[110]粒界相 … (D)
- (001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (E)
- (001)主相//(221)粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 … (F)
- (001)主相//(111)粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 … (G)

【0058】

R-TM-O化合物からなる粒界相と R_3TM 合金からなる粒界相が共存する場合、粒界相と主相との結晶学的方位関係は、上記(A)～(C)の組み合わせのいずれか、上記(D)～(G)の組み合わせのいずれかであることがそれぞれ好ましい。

【0059】

なお、R-TM-O化合物からOを取り除いた、R-TM-O化合物と同様の結晶構造を有するR-TM化合物が粒界相として共存していてもよく、この粒界相と上記主相との結晶学的方位関係は、上記(A)～(C)の組み合わせのいずれかであることが好ましい。さらに、このR-TM化合物において、RとTMの合計に対するRの比率が90at%以上であることが好ましい。

【0060】

なお、原料中に不可避的に含まれている酸素をほぼ完全取り除き、さらに製造プロセス中における酸素の混入をほぼ完全にゼロにすることが、実験室的には可能であると考えられるが、工業的にはきわめて困難である。従って、工業上、酸素を成分とするR-TM-O化合物と上記主相を整合させることが好ましい。

【0061】

粒界相は、その主相との界面近傍（高々数原子層）の原子が主相側と整合であればよく、非晶質、部分的に非晶質、ほとんどが非晶質であってもよい。また、界面の一部が整合であることによって効果が得られるが、界面の半分以上が整合であることが好ましい。また、主相と粒界相は、その界面近傍に格子欠陥がなく連続性が維持され規則的であることが好ましいが、一部格子欠陥があってもよい。なお、界面において、主相と粒界相が50%以上整合していることが好ましい。

【0062】

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相はある条件下で実用的な保磁力を示すものであればよく、金属、合金、金属間化合物、半金属、その他の化合物の一種以上から構成することが可能である。また、本発明の原理は、永久磁石原料から中間体さらに最終製品としての永久磁石及びそれらの製造方法まで適用される。例えば、永久磁石原料としては、鋳造粉碎法、急冷薄板粉碎法、超急冷法、直接還元法、水素含有崩壊法、アトマイズ法によって得られる粉末がある。中間体としては、粉碎されて粉末冶金法の原料とする急冷薄板、熱処理されて一部又は全部が結晶化する非晶質体（一部又は全部）がある。最終製品である永久磁石としては、それらの粉末を焼結又はボンド等によってバルク化した磁石、鋳造磁石、圧延磁石、さらに、スパッタリング法、イオンプレーティング法、PVD法又はCVD法などによる薄膜磁石などがある。さらに、永久磁石原料又は最終製品として永久磁石の製造方法として、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、ホットフォーミング法、熱間・冷間圧延法、HDDR法、押出法、ダイアップセット法などがあり、特に限定されない。本発明に基づくR-TM-B系永久磁石は、モーター、医療用MRI装置、スピーカーなどに用いられる。

【0063】

【実施例】

[実施例1]

Nd13.0at%、B6.5at%、残部Fe、および不可避的不純物からなる原料を、Φ0.3 mmのオリフィス径を持つ石英管中に装填し、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、溶湯をロール周速度20m/sで回転する銅製ロールの表面に噴射して急冷し、超急冷薄帯を得た。これを目の開き300μmのメッシュを全量通るまで粗く粉碎した後、Ar雰囲気中で600°C、30minの熱処理を行い、100°C/minの冷却速度で室温まで冷却した。得られたR₂TM₁₄B系磁石粉末は、工程中で取り込まれたO (R-TM-O化合物中のO源となる)を2.3at%含んでいた。得られた磁石粉末の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は74nm、粒界相は厚み5nmの面心立方構造のNd-Fe-O化合物であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0064】

[比較例1]

実施例1で得られた超急冷薄帯の粗粉碎粉の小片をそのままサンプリングし、透過電子顕微鏡で観察した結果、平均の結晶粒径は73nm、粒界相は厚み4nmの非晶質Nd-Fe-O化合物であった。得られた磁石粉末の着磁後の磁気特性を表1に示す。

【0065】

[表1]

	粒界相の 結晶構造	磁 气 特 性			
		Br (kG)	(BH) _{max} (MGoe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例1	面心立方	8.7	12.8	12.5	6.5
比較例1	非晶質	6.9	8.5	6.1	3.4

【0066】

表1の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が非

品質、または面心立方構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、面心立方構造のものが保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

【0067】

[実施例2]

Nd14.0at%、Co3.0at%、B7.0at%、残部Fe、および不可避的不純物からなる原料を、Arガス雰囲気中で高周波溶解して、合金を溶製した。次に、該合金を粗粉碎した後、ジョークラッシャー、および、ディスクミルにより420 μ m以下に粉碎し、さらに、ジェットミル粉碎して平均粒径3 μ mの粉末を得た。得られた微粉末を縦15mm、横20mmのダイス中に給粉し、11k0eの磁界中で配向しながら、深さ方向に1.5ton/cm²の圧力を加えて成形した。成形体を取り出した後、真空中で1100°Cまで昇温し、2時間保持する焼結を行い、さらに、焼結完了後、200°C/minの速度で800°Cまで冷却し、その後、100°C/minの速度で300°Cまで冷却し、ついでArを導入して室温まで冷却して焼結磁石を得た。得られた焼結体の寸法は収縮によって成形体よりも減少したが、ワレ、ヒビ、変形などは全く見られなかった。次に、焼結後の磁石を真空中、500°Cで2h保持した後、20°C/minの速度で室温まで冷却した。得られた焼結磁石は、主として粉碎工程で取り込まれたO(R-TM-O化合物中のO源となる)を4.5at%含んでいた。焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

【0068】

また、得られた磁石の小片をサンプリングし、Ar中のイオンミリングによって透過電子顕微鏡用の試料を作製し、観察した結果、平均の結晶粒径は12 μ m、粒界相は厚み15nmの面心立方構造のNd-Fe-O化合物であった。図3は、その主相と粒界相の界面付近の高分解能透過電子顕微鏡写真であって、右半分にR₂T_{M₁₄}B主相、左半分にR-TM-O粒界相の格子像が見られる。両者は界面において互いに接している。図4は、図3中右側のR₂T_{M₁₄}B主相の制限視野電子線回折像である。回折点は解析の結果、図4中に示すように、格子定数がa=0.88nm、c=1.22nmの正方晶で指数付けすることができる。この指数から、この回折像における電子線の入射方向は、次のようになることがわかる。

【0069】

【化6】

[110]

【0070】

図5は、図3中左側のR-TM-O粒界相の制限視野電子線回折像である。回折点は解析の結果、図5中に示すように、格子定数が $a = 0.54 \text{ nm}$ の面心立方晶で指標付けすることができる。指標から、この回折像における電子線の入射方向は [001] であることがわかる。図3～図5に示した界面における主相と粒界相の結晶方位関係は、次の通りに表される。

【0071】

【化7】

(001)主相//(110)粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相

【0072】

そして、その方位関係のずれが平行から 5° 以内であった。同様に、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、ほとんどの観察部位で、上述の(A)、(B)ないし(C)のいずれかの組の結晶方位関係を持っていることがわかった。

【0073】

【比較例2】

実施例2で得られた焼結後の磁石を、熱処理せずにサンプリングし、透過電子顕微鏡用で観察した結果、平均の結晶粒径は $12 \mu \text{m}$ 、粒界相は厚み 15 nm の面心立方構造のNd-Fe-O化合物であった。しかし、主相との界面付近の粒界相の結晶方位を制限視野電子線回折像で解析した結果、特定の方位関係は見いだせなかった。得られた焼結磁石の着磁後の磁気特性を表2に示す。

【0074】

【表2】

	磁 气 特 性			
	Br (kG)	(BH) _{max} (MGoe)	iHc (kOe)	bHc (kOe)
実施例2	13.4	42.5	14.8	13.5
比較例2	12.0	34.1	7.1	5.6

【0075】

表2の結果から明らかなように、結晶粒径がほぼ同一で粒界相の結晶構造が同じ面心立方構造のR-TM-B系永久磁石の磁気特性を比較すると、主相とその近傍の粒界相とに特定の方位関係がある場合、保磁力の面で特に優れた磁気特性を発現することがわかる。

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、高磁気性能（特に高保磁力）を有するR-TM-B系永久磁石を設計するため指針が提供される。従来、保磁力を決定する主相と粒界相間の界面の構造が未知であったが、本発明によって、保磁力を向上させるための理想的な界面の構造が明らかにされたことにより、新たなR-TM-B系永久磁石の開発の指針が提供されると共に、既存のR-TM-B系永久磁石の保磁力のさらなる向上が可能となる。この結果、新規な磁石材料の発見が容易となり、今まで保磁力が低いため実用されていないR-TM-B系永久磁石の実用化も可能となる。

【0077】

本発明によるR-TM-B系永久磁石は、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力を得ることができる。また、本発明に

よるR-TM-B系永久磁石は、粒界近傍での逆磁区発生を困難ならしめ、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上した、優れた磁気特性を持つ磁石材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数K₁、黒丸が比較例の一軸異方性定数K₁を示す。

【図2】

(A)は主相と粒界相が整合している様子を示すモデル図、(B)は主相と粒界相の界面が整合していない様子を示すモデル図である。

【図3】

主相と粒界相が整合している永久磁石を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図4】

図3に示した主相側の制限視野電子線回折像を示す結晶構造の写真である。

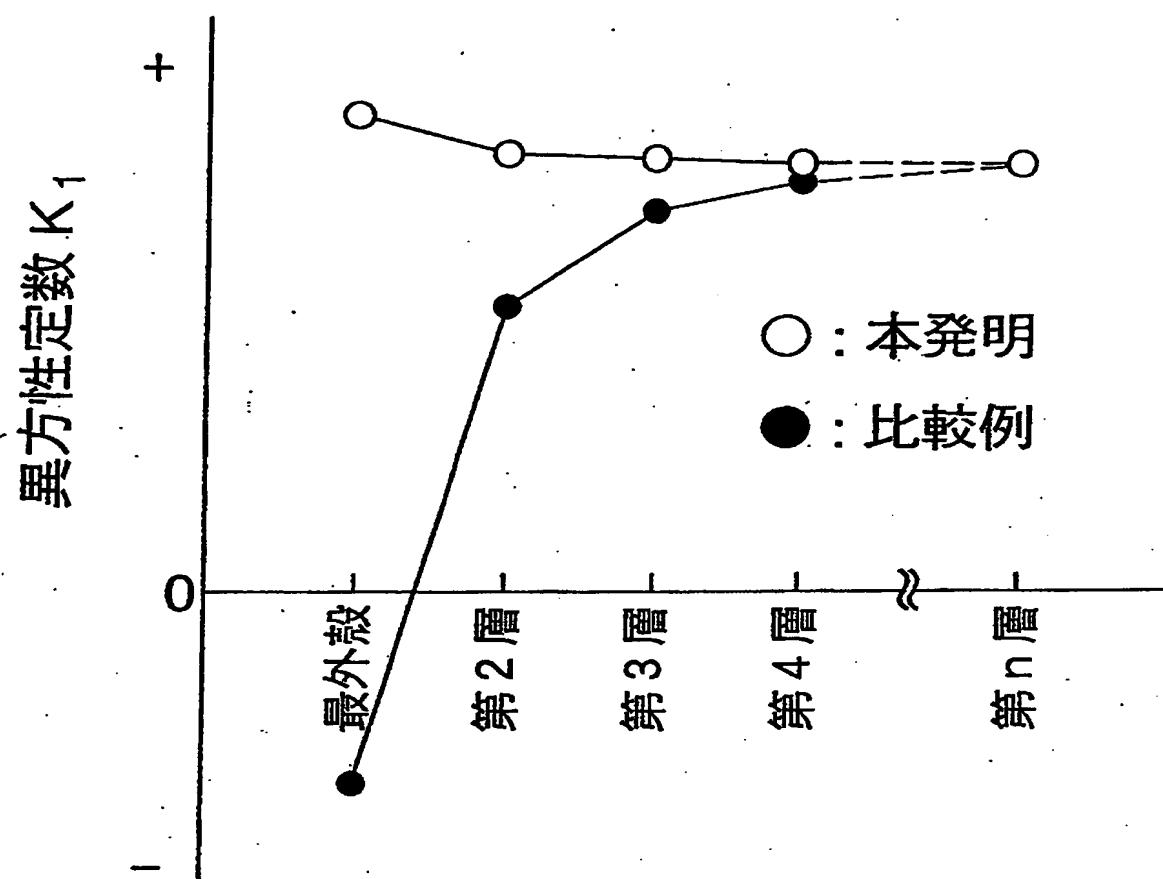
【図5】

図3に示した粒界相側の制限視野電子線回折像を示す結晶構造の写真である。

【書類名】

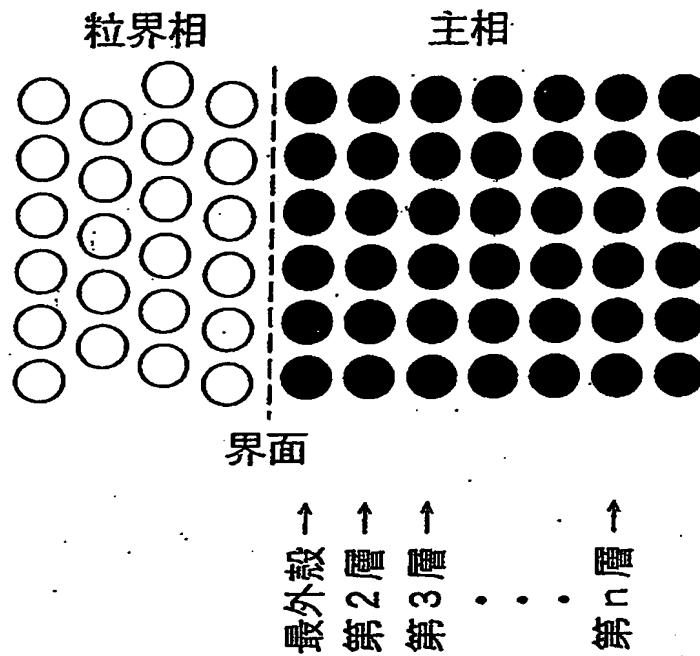
図面

【図1】

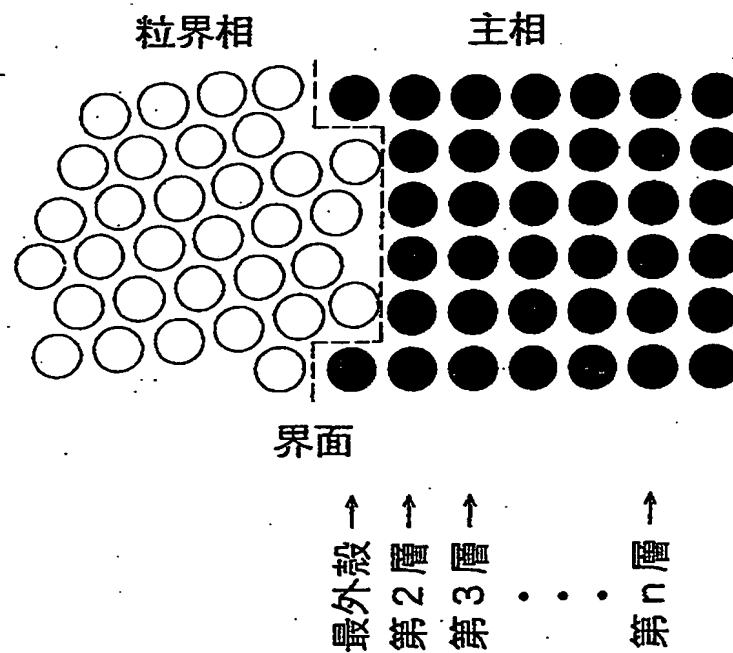


【図2】

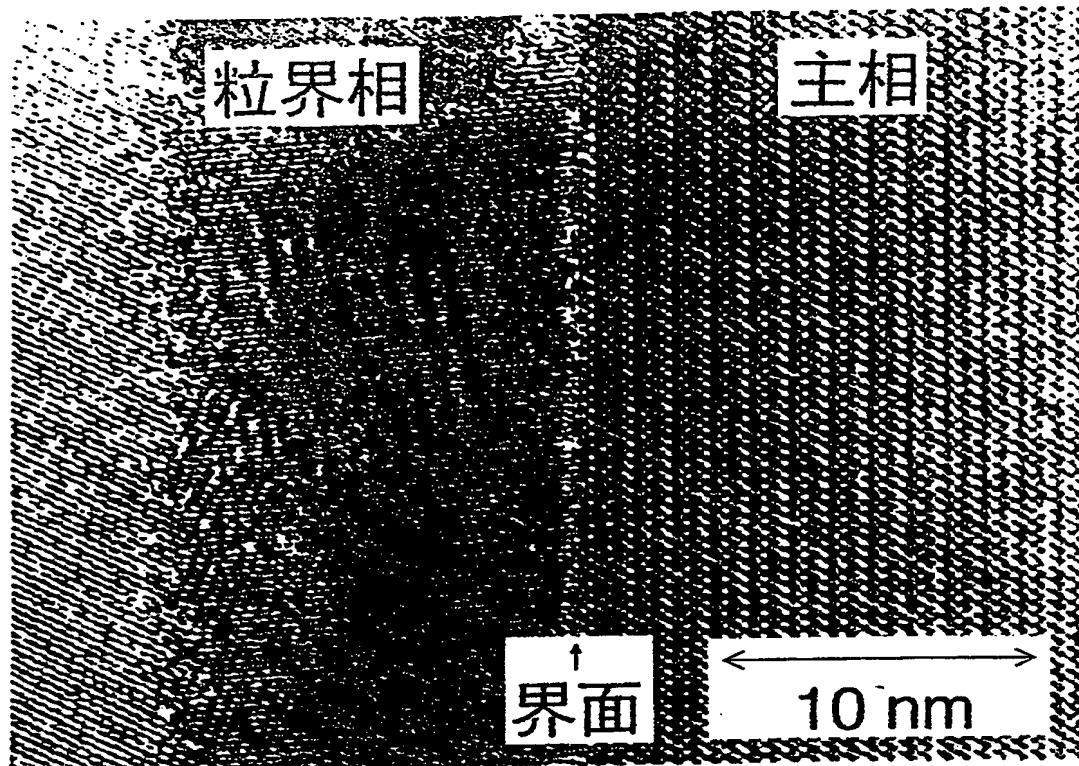
(A)



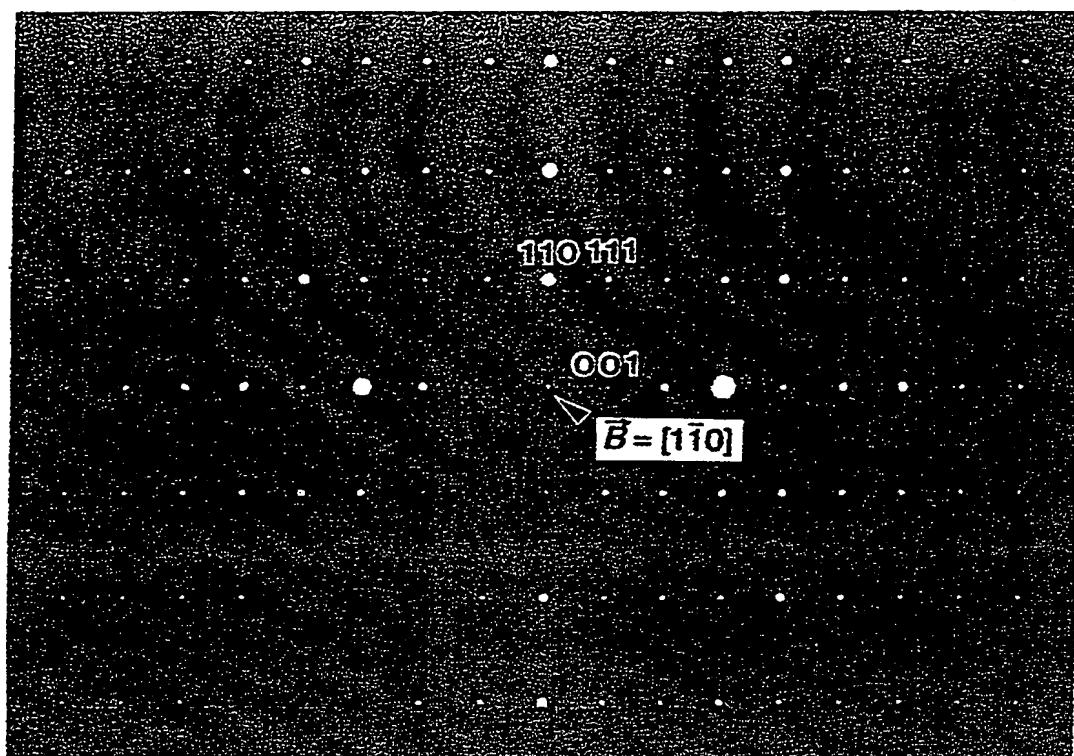
(B)



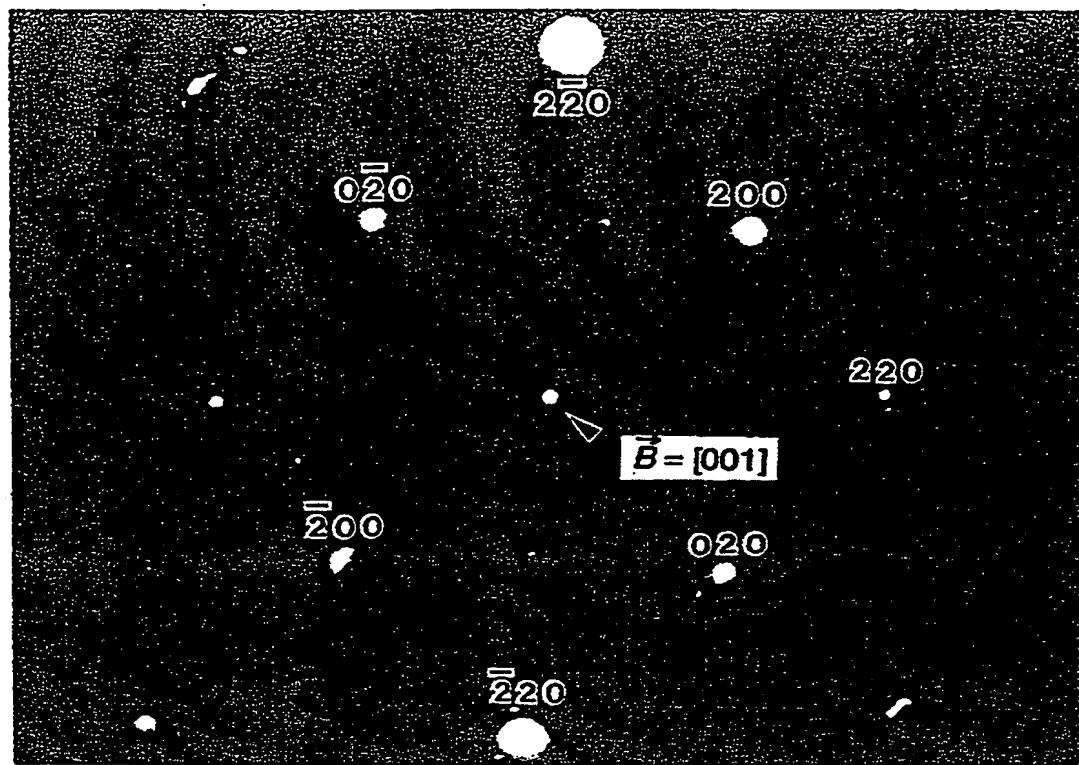
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高磁気性能を有するR-TM-B系永久磁石を開発するための指針の提供、特に高保磁力永久磁石の提供。

【解決手段】

結晶構造が正方晶である $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R :Yを含む希土類元素、 TM :遷移金属)から主としてなる磁性相と、 $R-TM-O$ 化合物を含む粒界相が存在する。粒界相において、磁性相との界面近傍に結晶構造が面心立方構造である $R-TM-O$ 化合物が析出し、磁性相と粒界相が整合している。界面近傍の磁性相の結晶磁気異方性が高められている。

【選択図】

図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000183417
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816
【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号
【氏名又は名称】 望星ビル7階加藤内外特許事務所
 加藤 朝道

出願人履歴情報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社